

⑯ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Patentschrift
⑯ DE 3020652 C2

⑮ Int. Cl. 4:
B44F 1/12

DE 3020652 C2

⑯ Aktenzeichen: P 30 20 652 1-45
⑯ Anmeldetag: 30. 5. 80
⑯ Offenlegungstag: 10. 12. 81
⑯ Veröffentlichungstag der Patenterteilung: 23. 3. 89

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑯ Patentinhaber:

GAO Gesellschaft für Automation und Organisation mbH, 8000 München, DE

⑯ Vertreter:

Klunker, H., Dipl.-Ing. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑯ Erfinder:

Kaule, Wittich, Dipl.-Phys. Dr., 8035 Gauting, DE;
Schwenk, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 8031 Puchheim, DE;
Stenzel, Gerhard, Dipl.-Phys. Dr., 8000 München, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

AT 3 30 574
US 34 73 027

⑯ Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen, Verfahren zur Herstellung des Wertpapiers und Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung des Wertpapiers

DE 3020652 C2

ZEICHNUNGEN BLATT 1

Nummer: 30 20 652
Int. CL⁴: B 44 F 1/12
Veröffentlichungstag: 23. März 1989

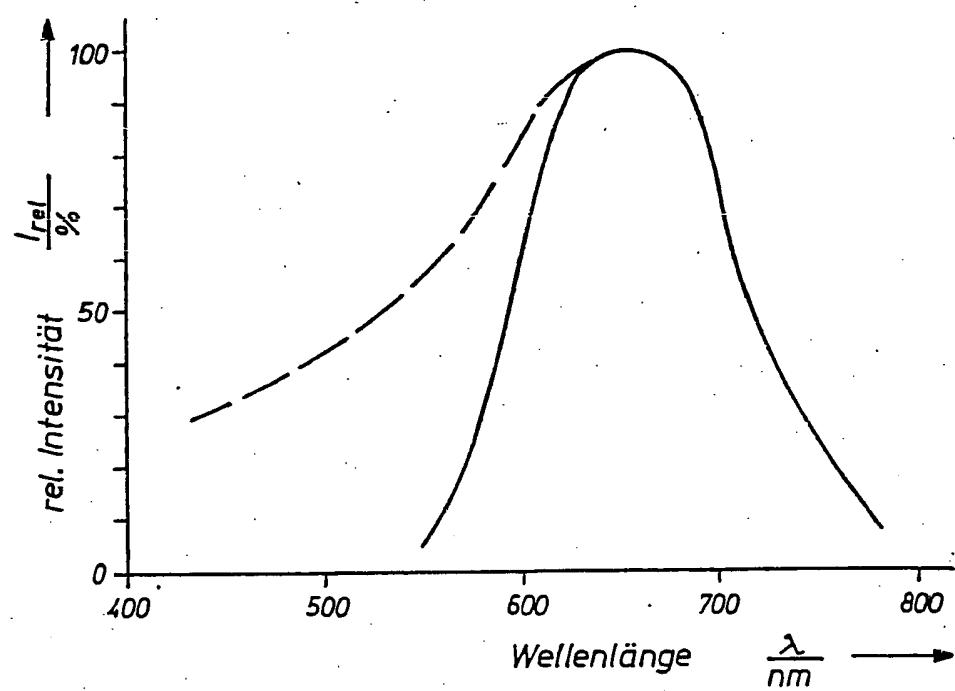


Fig. 1

Patentansprüche

1. Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierenden Substanzen aus einem Luminophor und einem oder mehreren absorbierenden Substanzen bestehen, wobei das Absorptionsspektrum der absorbierenden Substanzen das Anregungs- und/oder das Emissionspektrum des Luminophors überlappt oder teilweise überdeckt und somit eine für die lumineszierende Substanz eigentümliche und identifizierbare Veränderung des Anregungs- und/oder Emissionspektrums bewirkt wird.
2. Wertpapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der absorbierende Stoff ein Farbstoff oder ein Pigment ist.
3. Wertpapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der absorbierende Stoff ein IR- oder ein UV-Absorber ist.
4. Wertpapier nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der absorbierende Stoff eine Mischung aus einem Farbstoff oder Pigment mit einem IR- oder UV-Absorber ist.
5. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der absorbierende Stoff zumindest in den Bereichen des sichtbaren Spektrums absorbiert, in denen der Luminophor emittiert.
6. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der absorbierende Stoff im wesentlichen im gesamten sichtbaren Spektralbereich und im nahen IR absorbiert.
7. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der absorbierende Stoff in jenen Spektralbereichen, in denen der Luminophor außerhalb des sichtbaren Spektralbereichs emittiert, optisch transparent ist.
8. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor auch oder nur im unsichtbaren Bereich des optischen Spektrums emittiert.
9. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor auch oder nur im IR-Bereich des optischen Spektrums emittiert.
10. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor auch oder nur im nichtsichtbaren Bereich des optischen Spektrums anregbar ist.
11. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor ein breitbandiges Emissionsspektrum besitzt.
12. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor ein Laserfarbstoff ist.
13. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor ein schmalbandiges Emissionsspektrum besitzt.
14. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Luminophor ein Seltenerdmetall-Luminophor ist.
15. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz eine Mischung aus dem Luminophor und dem absorbierenden Stoff ist.
16. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende

Substanz aus einem mit dem absorbierenden Stoff ummantelten Luminophor besteht.

17. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz aus einer mit dem absorbierenden Stoff beschichteten Luminophorschicht besteht.
18. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der absorbierende Stoff einen schmalen Bereich des Emissionsspektrums des Luminophors durch Absorption auf vernachlässigbar kleine Werte dämpft.
19. Wertpapier nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der absorbierende Stoff einzelne Emissionslinien des Luminophors durch Absorption auf vernachlässigbar kleine Werte dämpft.
20. Verfahren zur Herstellung eines Wertpapiers nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz dem Wertpapier bereits bei der Papierpräparation zugesetzt wird.
21. Verfahren zur Herstellung eines Wertpapiers nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz einer Druckfarbe zugesetzt wird.
22. Verfahren zur Herstellung eines Wertpapiers nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die lumineszierende Substanz durch einen Beschichtungsprozeß aufgetragen wird.
23. Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung eines Wertpapiers nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß das Emissionsspektrum der lumineszierenden Substanz auf mehrere Kanäle aufgeteilt gemessen wird, wobei die Anzahl und die spektrale Breite der einzelnen Kanäle so gewählt ist, daß der charakteristische Teil des Spektrums mit ausreichender Sicherheit erkannt werden kann.
24. Prüfverfahren zur Echtheitsprüfung eines Wertpapiers nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß das Emissionsspektrum der lumineszierenden Substanz auf drei Kanäle aufgeteilt gemessen wird, wobei der mittlere Kanal gerade den charakteristischen Teil des Emissionsspektrums überdeckt und die beiden anderen Kanäle die daran angrenzenden kurz- bzw. langwelligen Spektralbereiche in ausreichender Breite überdecken.
25. Prüfverfahren nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß im Detektorteil mittels Interferenzfilter das Emissionsspektrum in mehrere Kanäle aufgeteilt wird.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen und ein Verfahren zur Herstellung derselben.

Unter der Bezeichnung "Wertpapier" werden hier Banknoten, Scheckformulare, Aktien und Briefmarken sowie Ausweise, Kreditkarten, Scheckkarten, Pässe, Flugscheine und andere Urkunden und Dokumente verstanden.

Die Absicherung von Wertpapieren gegen Fälschung mittels lumineszierender Substanzen ist schon seit langem bekannt. Bereits in der DE-PS 4 49 133 aus dem Jahre 1925 und der DE-PS 4 97 037 aus dem Jahre 1926 wird das Einbringen von lumineszierenden Substanzen

PS 30 20 652

3

in Wertpapiere beschrieben, wobei die dabei verwandten Luminophore mit ultravioletten oder anderen unsichtbaren Strahlen anregbar sind und im sichtbaren Bereich emittieren.

Für die Absicherung von Wertpapieren wird in der AT-PS 3 30 574 z. B. vorgeschlagen, Lumineszenzstoffe zu verwenden, die im sichtbaren, im UV oder im IR fluoreszieren und in diesen Spektralbereichen bei entsprechender Anregung in scharfen, schmalbandigen Emissionslinien fluoreszieren, wobei insbesondere Lumineszenzstoffe bevorzugt werden, die eine spezielle Charakteristik, wie z. B. eine Dublettlinie, enthalten. Zur Echtheitserkennung wird im Prüfgerät z. B. ein Interferenzfilter verwendet, der das Emissionslicht spektral zerlegt, um die spezielle Charakteristik des Lumineszenzstoffs identifizieren zu können.

In den US-PS 34 73 027 und 35 25 698 sind Luminophore und deren Verwendung als Codierfarben auf der Basis von mit Seltenerdmetallen dotierten Wirtsgittern, die gegebenenfalls coaktiviert sind, beschrieben, bei denen die Anregung im UV-Bereich bzw. im kurzweligen sichtbaren Bereich und die Emission im sichtbaren und auch im daran angrenzenden IR-Bereich erfolgt, wobei die Emissionen im IR-Bereich zur Erweiterung des verwendbaren Spektralbereichs herangezogen werden.

Die in der DE-OS 25 47 768 beschriebenen Seltenerdmetall-Luminophore werden im IR-Bereich angeregt und emittieren im sichtbaren Bereich.

Die Verwendung von Luminophoren zur Absicherung von Wertpapieren wird ferner in der DE-OS 15 99 011 beschrieben.

Der Stand der Technik bezüglich der Absicherung von Wertpapieren mit lumineszierenden Substanzen läßt sich dahingehend zusammenfassen, daß solche Luminophore ausgewählt wurden, die verfügbar waren, deren unveränderte Anregungs- und Emissionsspektren im Hinblick auf die Absicherung und Echtheitsprüfung als günstig erscheinen.

In der Patentliteratur werden ferner zahlreiche Vorschläge für die Modifizierung von Luminophoren, beispielsweise durch Kombination derselben mit anderen Substanzen oder deren Beschichtung und Unhüllung, für die verschiedensten Zwecke einschließlich der Änderung der Spektralbereiche gemacht.

So wird beispielsweise vorgeschlagen, die chemische Beständigkeit von Luminophoren durch Ummantelung mit bestimmten Substanzen zu verbessern. Bei Leuchtschirmen wird zur mehrfarbigen Darstellung von Bildern ein Teil der Leuchtstoffe mit einer Sperrschiicht ummantelt. Bei der Herstellung von Hochkontrastkatodenstrahlröhren für Farbfernsehempfänger ist es bekannt, die Leuchtstoffe mit Pigmenten zu beschichten.

Zur Verbesserung des Bildes von Bildschirmröhren für Farbfernsehempfänger ist es ferner bekannt, unerwünschte Emissionen der Leuchtstoffe durch Pigmentummantelung zu unterdrücken. Diesbezüglich kann beispielsweise auf die DE-OS 27 54 369 und die US-PS 41 52 483 hingewiesen werden.

Es ist auch bekannt, beispielsweise aus der GB-PS 14 84 471, den Anregungsbereich eines Luminophors durch Kombination mit einem zweiten Luminophor zu erweitern.

In der DE-OS 21 02 120 ist die Ummantelung von Luminophoren mit dielektrischen Vielfachbeschichtungen beschrieben, um einen Teil der Emission zu unterdrücken und gleichzeitig die Intensität anderer Emissionen zu erhöhen.

In der DE-OS 15 99 011 wurde bereits vorgeschlagen,

4

Luminophore, die zur Absicherung von Identifizierungskarten und dergleichen verwendet werden, mit einer Folie abzudecken, um auf diese Weise zu vermeiden, daß die Absicherung mit bloßem Auge erkannt werden kann.

Schließlich ist es aus der GB-PS 11 86 253 bekannt, Aufzeichnungen mit lumineszierenden Substanzen teilweise mit für Emissionsstrahlung undurchlässigen Farbstoffen zu überdecken, um damit bestimmte Zeichen, wie Buchstaben, darstellen zu können.

Luminophore mit charakteristischen Eigenschaften, die sich zur Absicherung von Wertpapieren für eine automatisierte Echtheitserkennung eignen, sind jedoch in ihrer Zahl beschränkt. Dies trifft insbesondere auf die 15 Seltenerdmetall-Luminophore zu, die zur Absicherung von Wertpapieren bevorzugt eingesetzt werden. Die meisten anderen anorganischen und organischen Luminophore haben uncharakteristische, breite Spektren und sind überzügungslösung handelsüblich.

20 Solche breiten Anregungs- und Emissionsspektren führen, worauf beispielsweise in der US-PS 34 73 027 hingewiesen wird, ferner dazu, daß die gleichzeitige Verwendung von mehr als einem einzigen breitbandigen Luminophor nicht praktikabel ist.

25 Es werden zwar im Stand der Technik, worauf vorstehend eingegangen wurde, verschiedene Maßnahmen zur Abänderung des Spektrums von Luminophoren vorgeschlagen, diese Vorschläge dienen jedoch nicht zur Verbesserung der automatischen Erkennbarkeit oder automatischen Unterscheidbarkeit aufgrund der Lumineszenzeigenschaften, sondern beispielsweise zur Unterdrückung der Lumineszenzeigenschaften überhaupt, zur Änderung der Farbeigenschaften, wie bei der Modifizierung vom Luminophoren für Bildschirmröhren, oder anders zu Zwecken.

Der Erfundung liegt die Aufgabe zugrunde, die Anzahl von Luminophoren, die sich als Echtheitsmerkmale für Wertpapiere eignen, zu erhöhen, und insbesondere Wertpapiere mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen zu schaffen, die sich gegenüber Wertpapieren mit bekannten Luminophoren durch ein charakteristisch abgeändertes Anregungs- und/oder Emissionsspektrum auszeichnen.

Der Erfundung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß durch Kombination der lumineszierenden Substanzen mit geeigneten absorbierenden Stoffen das Anregungs- und/oder Emissionsspektrum in charakteristischer Weise geändert wird.

50 Gegenstand der Erfundung ist ein Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die lumineszierenden Substanzen aus einem Luminophor und einem oder mehreren absorbierenden Stoffen bestehen, wobei das Absorptionsspektrum der absorbierenden Stoffe das Emissionsspektrum oder das Anregungsspektrum des Luminophors überlappt oder überdeckt und in charakteristischer Weise verändert.

Diese Änderungen können beispielsweise durch Einengen des Spektralbereichs oder auch "Verformen" der Anregungs- und/oder Emissionsspektren erfolgen. Die Einengung geschieht dabei in einfachster Weise durch Abtrennen von Randbereichen der Spektren, während die "Verformung" z. B. durch gezielte Dämpfung schmäler Spektralbereiche breitbandiger Spektren bzw. durch Eliminieren bestimmter Spektrallinien erfolgen kann.

Die charakteristischen Unterschiede zwischen den Spektren der Luminophore und denen der erfundungs-

gemäß hergestellten lumineszierenden Echtheitsmerkmale sind meßtechnisch erfassbar.

Auf diese Weise gelingt es, die Anzahl der für die automatische Echtheitserkennung geeigneten und untereinander unterscheidbaren Lumineszenzmerkmale bedeutend zu vergrößern sowie Merkmale mit charakteristischeren Spektren bereitzustellen.

Die für die Absicherung von Wertpapieren besonders geeigneten Seltenerdmetall-Luminophore haben im allgemeinen mehrere Anregungs- und Emissionsbereiche bzw. Banden oder Linien. Durch Kombination mit geeigneten absorbierenden Stoffen kann ein Teil der Anregungs- und Emissionsbereiche unterdrückt werden. Auf diese Weise lässt sich aus einem einzigen Seltenerdmetall-Luminophor eine große Anzahl unterscheidbarer Absicherungssubstanzen herstellen, die untereinander und auch von anderen ähnlichen Stoffen eindeutig unterscheidbar sind.

Aus breitbündigen Luminophoren, die für die Absicherung von Wertpapieren an sich ungeeignet sind, sei es weil die Spektren zu uncharakteristisch sind oder weil die Stoffe handelsüblich sind, lassen sich durch Kombination mit absorbierenden Stoffen Merkmalsstoffe herstellen, die charakteristische und von handelsüblichen Stoffen unterscheidbare Spektren aufweisen.

Bei der automatischen Echtheitserkennung von Wertpapieren stellt es einen zusätzlichen Sicherheitsfaktor dar, wenn die Absicherung im sichtbaren Spektralbereich keine Emissionen zeigt und damit "nicht-sichtbar" ist. Bei Luminophoren, die eine solche unerwünschte Emission im sichtbaren Bereich zeigen, lässt sich erfahrungsgemäß die sichtbare Lumineszenz beseitigen, indem der Luminophor mit einem absorbierenden Stoff kombiniert wird, der zumindest im Bereich der sichtbaren Emission des Luminophors absorbiert.

Selbst die Ermittlung eines in einem Wertpapier als Echtheitsmerkmal vorliegenden Luminophors wäre bei den erfahrungsgemäßen Wertpapieren noch nicht zielführend, da der reine Luminophor andere Spektren zeigt als die Kombination von Luminophor und absorbierenden Stoffen im Wertpapier.

Bei den erfahrungsgemäßen Wertpapieren besteht die Absicherung aus einer lumineszierenden und einer absorbierenden Komponente.

Die lumineszierende Komponente kann ein bekannter, für die Wertpapierabsicherung geeigneter Luminophor, aber auch ein handelsüblicher und deshalb an sich nicht für die Wertpapierabsicherung geeigneter Luminophor sein. Anregung und Emission der Luminophore können im sichtbaren Bereich liegen. Vorzugsweise finden die Merkmale Verwendung, deren Emission im nichtsichtbaren Spektralbereich angesiedelt ist.

Als absorbierende Komponente kommen insbesondere Farbstoffe, Farbzusätze, wie IR- oder UV-Absorber, und andere absorbierende Substanzen, die bei der Wertpapierherstellung ohne Schwierigkeiten eingesetzt werden können, in Betracht.

Beide Komponenten können organische oder anorganische Substanzen sein, die in gelöster Form oder als unlösliches Pulver eingesetzt werden können.

Das Unterdrücken von nicht erwünschten Emissionen, insbesondere im sichtbaren Bereich, kann durch Verwendung von absorbierenden Substanzen erfolgen, die in jenen Wellenlängenbereichen absorbieren, bei denen der Luminophor eine unerwünschte Emission aufweist. Für diesen Zweck eignen sich insbesondere Farbstoffe und Farbpigmente. Vorzugsweise werden die Luminophore mit den absorbierenden Substanzen um-

mantelt.

Insbesondere werden bei den erfahrungsgemäßen Wertpapieren solche Luminophore eingesetzt, die lösungsmittelcht sind und allen bezüglich Banknotenfarben vorgeschriebenen Beständigkeitsprüfungen entsprechen. Bei weniger hohen Ansprüchen an die Beständigkeit können aber natürlich auch andere Stoffe, die nicht alle diese bei der Banknotenherstellung üblichen Aufwendungen erfüllen, verwendet werden.

Die Luminophore können beispielsweise ummantelt mit den absorbierenden Substanzen der Druckfarbe zugegeben werden. Alternativ kann der Luminophor in Mischung mit der absorbierenden Substanz der Druckfarbe zugesetzt werden oder in das Papier eingebracht oder auf eine Sicherheitsfadenfolie aufgebracht werden. Der absorbierende Stoff kann gegebenenfalls in einem Firnis gelöst vorliegen. Ferner kommt es in Betracht, das Druckbild, das mit einer den Luminophor enthaltenden Druckfarbe hergestellt wurde, mit der absorbierenden Substanz zu überdecken, z. B. durch einen zweiten Druckvorgang.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen erläutert.

Beispiel 1

Als lumineszierende Substanz wurde Methylenblau eingesetzt. Das Anregungsspektrum dieses Farbstoffes ist verhältnismäßig uncharakteristisch.

In Fig. 1 ist das Anregungsspektrum von Methylenblau in Form der gestrichelten Linie wiedergegeben.

Eine transparente Sicherheitsfolie wurde zunächst mit Methylenblau, das in einem Foliendruckfiris dispergiert war, mit einer Schichtdicke von 20 µm beschichtet. Die so erhaltene lumineszierende Folie wurde danach mit dem Farbstoff Permanentrot R extra (Firma Hoechst AG), der in einem Tiefdruckfiris dispergiert war, überdrückt. Durch dieses Überdrucken änderte sich das Anregungsspektrum in der in Fig. 1 schematisch dargestellten Weise. Das Anregungsspektrum der Kombination von Methylenblau mit Permanentrot R extra ist dabei als durchgezogene Linie in Fig. 1 gezeigt.

Beispiel 2

200 g Lumilux CD 118 (Firma Riedel de Haen), 60 g Isophorandiisocyanat, 34 g Toluolsulfanamid, 20 g Melamin und 8 g Lichtblau 2R (Firma Bayer AG) wurden in einem beheizbaren Kneter bei 140° C gemischt, wobei durch exotherme Reaktion unter Temperatursteigerung auf 200° C ein spröder Festkörper entstand. Das Produkt wurde noch weitere 30 Minuten bei 180° C auspolymerisiert und anschließend vermahlen.

Es wurde ein blaugefärbtes Pigment erhalten. Bei Anregung mit UV-Strahlung von 365 nm zeigte das Pigment ein Emissionsspektrum wie es in Fig. 2 in Form der durchgezogenen Linie wiedergegeben ist. Gegenüber dem Emissionsspektrum von Lumilux CD 118, das als strichlierte Linie in Fig. 2 wiedergegeben ist, ist das Spektrum charakteristisch abgeändert.

Beispiel 3

Es wurde ein Pigment wie in Beispiel 2 beschrieben hergestellt, wobei jedoch anstelle von 8 g Lichtblau 2R 1 g des Azofarbstoffes Orange II eingesetzt wurde.

Es wurde ein orangefarbenes Pigment erhalten, dessen Emissionsspektrum bei einer Anregung mit UV-

Strahlung bei 365 nm in Fig. 3 als durchgezogene Linie wiedergegeben ist und das sich von dem strichiert in Fig. 3 gezeigten Emissionsspektrum von Luminlux CD 118 charakteristisch unterscheidet.

Beispiel 4

215 g Yttriumoxid wurden innig mit 19,3 g Thuliumoxid und 117 g Ammoniummetavanadat gemischt und die erhaltene Mischung an Luft 2 Stunden auf 800°C erhitzt. Das erhaltene Produkt hatte die Zusammensetzung $Y_{0.95}Tm_{0.05}VO_4$. Das Produkt wurde auf eine Teilchengröße von 2 µm gemahlen.

Bei Anregung mit UV-Strahlung von 310 nm zeigte der Luminophor starke schmalbandige Emissionen bei 480 nm und 800 nm.

Dieser Luminophor wurde gemäß Beispiel 2 gemeinsam mit dem Farbstoff Permanentrot R extra (Firma Hoechst AG) in ein Kunsthärz eingebettet.

In Fig. 4 ist das Remissionsspektrum des Farbstoffes Permanentrot R extra wiedergegeben. Es sind auch die schmalbandigen Emissionen des Luminophors eingezeichnet. Durch die Kombination von Luminophor und Farbstoff wird die Emission bei 480 nm unterdrückt und es ist lediglich die Emission bei 800 nm beobachtbar.

Beispiel 5

Es wurde gemäß Beispiel 4 gearbeitet, wobei jedoch anstelle des Farbstoffes Permanentrot R extra der Farbstoff Hostapermgrün 8G (Firma Hoechst AG) eingesetzt wurde.

In Fig. 5 ist das Remissionsspektrum von Hostapermgrün 8G wiedergegeben sowie die Emissionslinien des Luminophors $Y_{0.95}Tm_{0.05}VO_4$.

Durch die Kombination des Luminophors mit dem Farbstoff wird die Emission bei 800 nm unterdrückt und lediglich die Emission bei 480 nm ist beobachtbar.

Durch Vergleich der Fig. 4 und 5 ist ferner ersichtlich, daß aus dem verwendeten Luminophor durch Kombination mit geeigneten Farbstoffen zwei bezüglich ihrer Emissionsspektren charakteristisch unterschiedliche Luminophore bereitgestellt werden können.

Beispiel 6

94 g Calciumcarbonat und 5,8 g Thuliumoxid wurden in Salzsäure gelöst. Mit Natronlauge wurde auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und mit einer wäßrigen Natriumwolframatlösung gefällt. Das erhaltene Mischwolframat wurde mit 120 g Natriumwolframat abgemischt, in einen Tiegel aus Aluminiumoxid überführt und 4 Stunden bei 1100°C gebrüht.

Nach dem Abkühlen wurde das Flußmittel mit Wasser herausgewaschen.

Es wurde ein weißes Pulver der Zusammensetzung $Na_{0.03}Ca_{0.94}Tm_{0.03}WO_4$ mit einer mittleren Korngröße von 2 µm erhalten.

Dieses thuliumaktivierte Calciumwolframat weist bei Anregung mit UV-Licht eine blaue Lumineszenz bei 480 nm sowie Lumineszenzen im IR bei 800 und 1700 nm auf.

Die Lumineszenzen bei 480 und 800 nm ließen sich durch Kombination mit geeignet absorbierenden Farbstoffen, nämlich beispielsweise Miloriblau (Firma Langer, Ritterhude) unterdrücken.

Da die Lumineszenz bei 1700 nm im mittleren IR-Bereich liegt, in welchem die organischen Farbstoffe im

allgemeinen durchlässig sind, lassen sich nahezu alle Farbstoffe und Pigmente außer Ruß zum Unterdrücken der Emissionen bei 480 und 800 nm verwenden.

Beispiel 7

21,4 g Y_2O_3 , 1,7 g Eu_2O_3 und 23,4 g NH_4VO_3 wurden gemischt und auf eine Korngröße von 3 µm gemahlen. Die Mischung wurde anschließend in einer Platschale 1 Stunde bei 730°C gesintert und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Produkt wurde nochmals gemahlen und wiederum 1 Stunde bei 730°C erhitzt.

Das erhaltene Produkt $Y_{0.95}Eu_{0.05}VO_4$ war ein homogenes Pulver mit einer mittleren Korngröße von 2 µm.

Der Luminophor zeigt bei Anregung mit UV-Licht bei 313 nm eine Emission bei 618 nm. Die Emission bei 618 nm zeigt sich jedoch auch bei einer Anregung im Bereich von 590 bis 615 nm.

Die Puiverkörper wurden mit einem Kunsthärz, das 2,4 Dihydroxybenzophenon enthielt, ummantelt. Das so hergestellte Produkt zeigte bei UV-Anregung keine Lumineszenz, jedoch bei Anregung im Bereich von 590 bis 615 nm eine Lumineszenz bei 618 nm.

Beispiel 8

500 g des in Beispiel 4 hergestellten thuliumaktivierten Yttriumvanadates werden zusammen mit 1,8 g Cadmiumrot in 500 ml Wasser in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen.

Zu dieser Pigment-Leuchttstoffmischung gibt man 0,6 g (Feststoffgehalt) einer Emulsion, bestehend aus 94% Äthylacrylat und 6% Acrylsäure und dann 2 g (Feststoffgehalt) einer Emulsion, bestehend aus 45% Äthylacrylat, 52% Methylmethacrylat und 3% Dimethylaminoäthylmethacrylat.

Darauf wird der pH-Wert des Systems mit Essigsäure auf 4 eingestellt. Der mit Cadmiumrot ummantelte Leuchttstoff wird filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Bei Anregung mit UV-Strahlung von 310 nm zeigt dieser Luminophor nur noch eine schmalbandige Emission bei 800 nm. Die blaue Fluoreszenz bei 480 nm wird total unterdrückt.

Beispiel 9

250 g des in Beispiel 8 hergestellten Ytterbiumaktivierten Yttriumvanadats werden zusammen mit 1,2 g Indanthrenbrillantorange GR (Farbwerke Hoechst) und 2,5 g Tetraäthylenglykoldimethacrylat in 300 ml Benzol in einer Rührwerkskugelmühle gemahlen. Nach dem Abfiltrieren wird das Pulver im Vakuum getrocknet und anschließend unter kräftigem Rühren in Mineralöl suspendiert. Diese Suspension wird 4 Stunden auf 110°C erhitzt, wodurch Polymerisation des Monomeren eintritt.

Das erhaltene orangerote Leuchtpigment wird abfiltriert, mit Hexan gewaschen und getrocknet. Bei UV-Anregung zeigt das so hergestellte Produkt keine Lumineszenz, jedoch bei Anregung im Bereich von 940 nm eine Lumineszenz bei 985 nm.

Die Prüfvorrichtung (Fig. 6) besteht aus einer Beleuchtungseinheit 4 und einer Detektoreinheit 5. Das zu untersuchende Wertpapier 1 wird mittels einer hier nicht dargestellten Transportvorrichtung über das Fenster 3 gebracht. Aus dem Fenster fällt Anregungslicht auf das Wertpapier, welches von den Beleuchtungseinheiten 4 und 5 aufgenommen wird.

heiten 6, 7 und 8 herröhrt. Diese Beleuchtungseinheiten bestehen jeweils aus einer Lampe 9, vorzugsweise eine Xenon-Blitzlampe und einer Linse 10, welche das Licht parallel durch die Interferenzfilter 11 treten läßt; diese Filter gestatten, die Anregung auf beliebige Spektralbereiche zu beschränken. Falls die charakteristische Änderung nur das Emissionsspektrum betrifft, so kann man gegebenenfalls auf zwei der drei Beleuchtungseinheiten 6, 7 und 8 verzichten.

Das Anregungslicht wird über dichroitische Spiegel 15, 16 zur Sammellinse 12 geführt und durch diese auf das Wertpapier gebündelt.

Die Zwischenwände 13 sorgen für die Unterdrückung von Streulicht.

Das Lumineszenzlicht, welches von den lumineszierenden Substanzen emittiert wird, mit denen das Wertpapier ausgestattet ist, wird durch die Sammellinse 14 parallel gerichtet und durch die dichroitischen Strahleiter 15 und 16 auf die Interferenzfilter 11 gelenkt. Durch diese wird das Emissionsspektrum in mehrere, nicht überlappende, Kanäle aufgeteilt. Vorzugsweise erfolgt die Aufteilung in drei Kanäle in der in Fig. 7 dargestellten Weise.

Ein im allgemeinen vergleichsweise schmalbandiger Kanal erfaßt gerade den durch die Kombination mit dem absorbierenden Stoff geänderten charakteristischen Teil des Emissionsspektrums; beispielsweise wird er durch die Detektoreinheit 17 gemessen. Die beiden anderen Detektoreinheiten 20 und 21 erfassen vergleichsweise breitbandig die an den charakteristischen Teil angrenzenden Spektralbereiche des Emissionspektrums.

Aus den in Fig. 7 eingezeichneten Anregungsspektren von Methylenblau mit (durchgezogen) und ohne Ummantelung (gestrichelt) wird offenkundig, daß durch das Verhältnis der in den einzelnen Kanälen 22, 23, 24 gemessenen Werte eine erfundungsgemäß lumineszierende Substanz sicher identifizierbar ist. Selbstverständlich kann bei entsprechend hohen Ansprüchen an die Identifizierung einer erfundungsgemäß Substanz die Anzahl der Kanäle beliebig erhöht und dabei deren spektrale Breite nahezu beliebig vermindert werden.

Auf diese Weise kann man auch sehr hohe Ansprüche an die Echtheitsprüfung erfüllen.

Hierzu 6 Blatt Zeichnungen

ZEICHNUNGEN BLATT 2

Nummer: 30 20 652
Int. Cl.4: B 44 F 1/12
Veröffentlichungstag: 23. März 1989

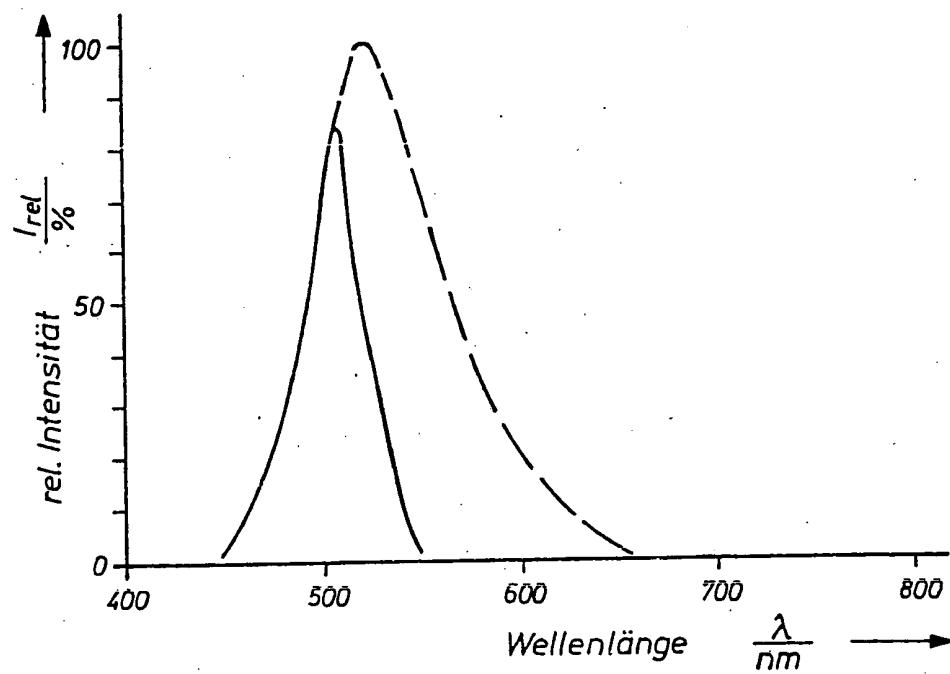


Fig. 2

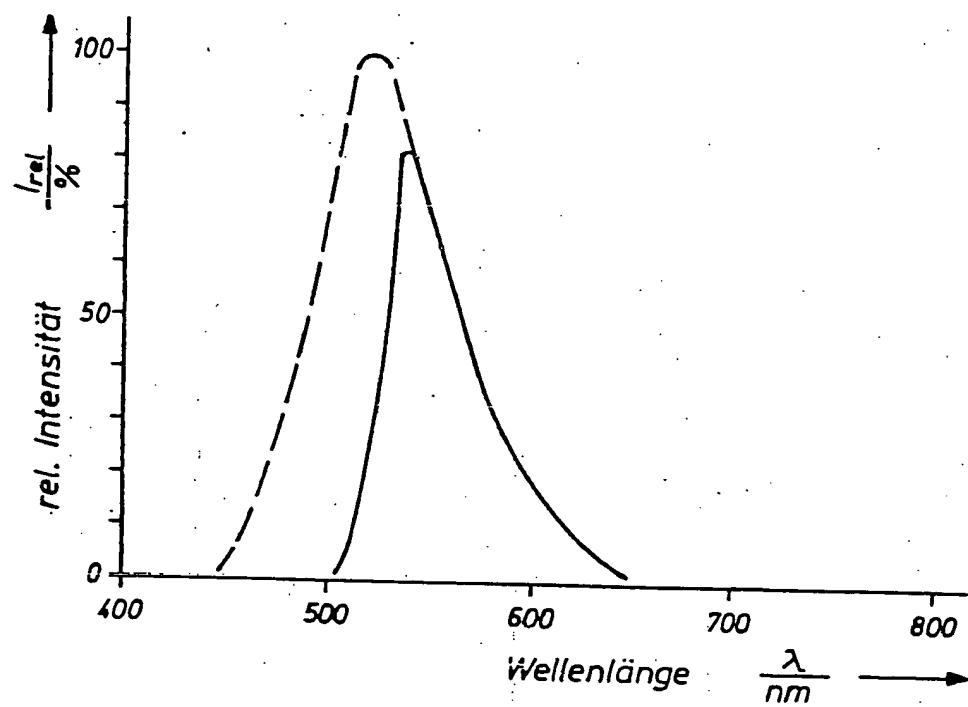


Fig. 3

ZEICHNUNGEN BLATT 4

Nummer: 30 20 652
Int. Cl. 4: B 44 F 1/12
Veröffentlichungstag: 23. März 1989

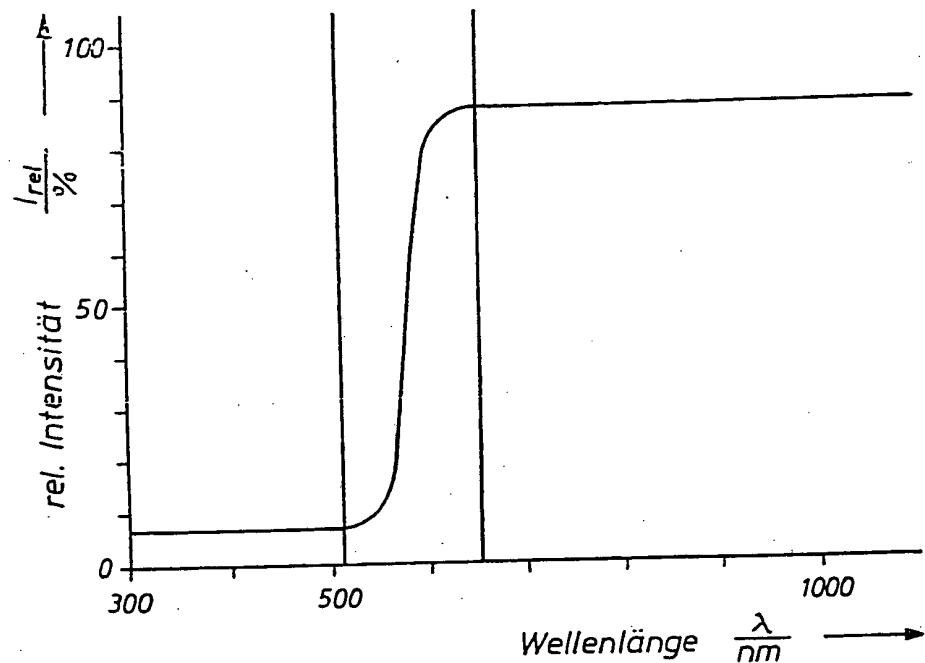


Fig. 4

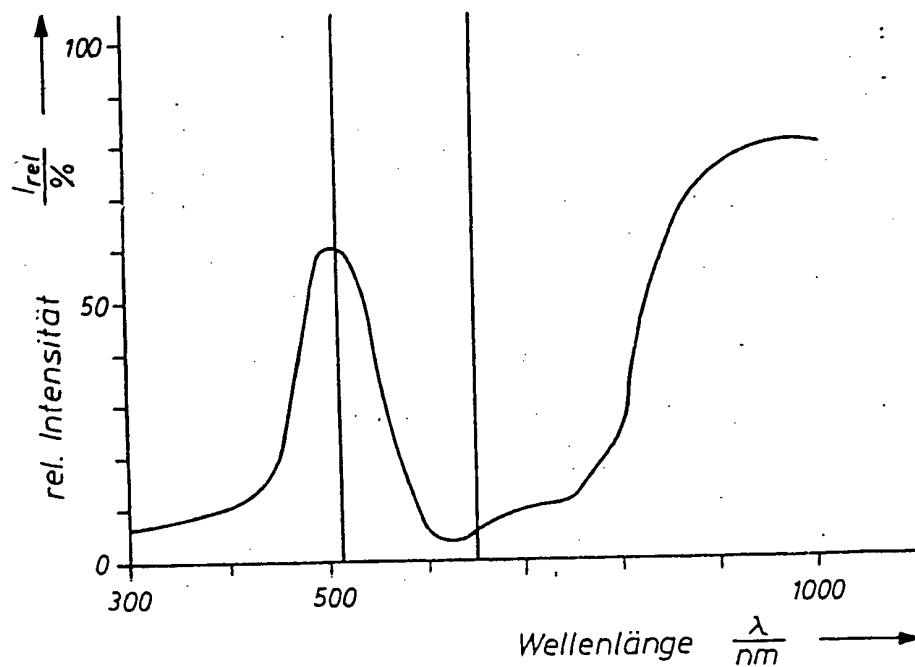


Fig. 5

ZEICHNUNGEN BLATT 5

Nummer: 30 20 652
Int. Cl. 4: B 44 F 1/12
Veröffentlichungstag: 23. März 1989

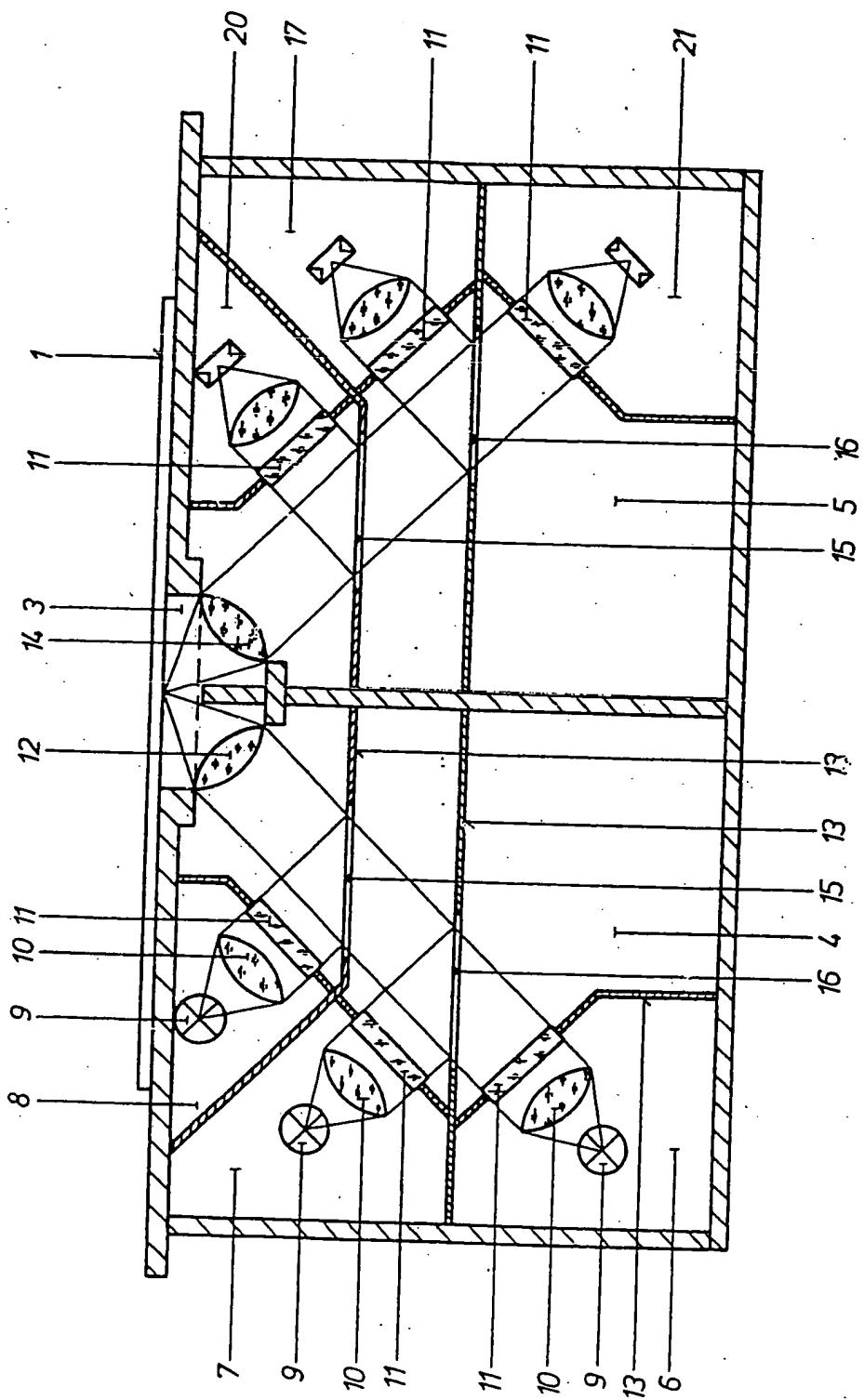


Fig. 6

ZEICHNUNGEN BLATT 6

Nummer: 30 20 652
Int. Cl.4: B 44 F 1/12
Veröffentlichungstag: 23. März 1989

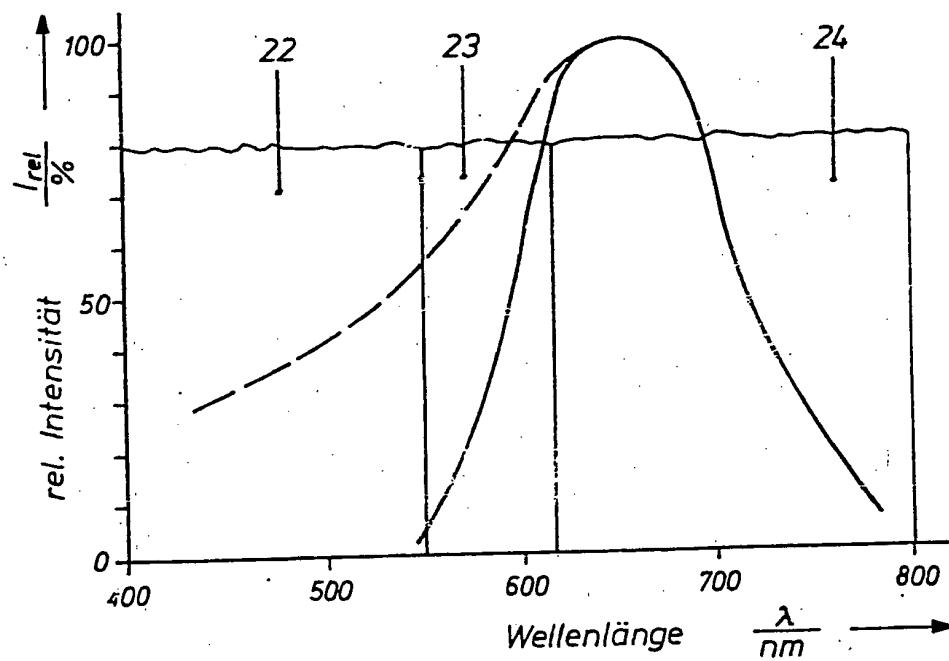


Fig. 7